PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 239/60, 417/12, 403/12, 401/12, A01N 43/54

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

IT, LU, MC, NL, PT, SE).

WO 97/12879

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

10. April 1997 (10.04.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/04204

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. September 1996 (26.09.96)

Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches

Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,

(30) Prioritätsdaten:

195 36 809.6

2. Oktober 1995 (02.10.95)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Strasse 24, D-67063 Ludwigshafen (DE). VOGELBACHER, Uwe, Josef [DE/DE]; Rheinecke 22. D-67071 Ludwigshafen (DE). BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstrasse 6a, D-67373 Dudenhofen (DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Am Herzel 40, D-67433 Neustadt (DE), WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (54) Title: HETEROCYCLICALLY SUBSTITUTED SALICYLIC ACID DERIVATIVES
- (54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCH SUBSTITUIERTE SALICYLSÄUREDERIVATE

(57) Abstract

The invention relates to salicylic acid derivatives of formula I, in which the substituents have the following meaning: A is a five membered heteroaromatic with a oxygen atom, nitrogen atom or sulphur atom or with one to four nitrogen atoms or with one to two nitrogen atoms and additionally a sulphur atom or an oxygen atom in the ring which can carry at least one -B-R⁵ group and additionally one or a plurality of the following substituents: nitro, halogen, cyano, optionally substituted alkyl, alkyl thio, alkyl sulfonyl, alkyl sulfinyl, formyl or a R5 group; **(I)**

a six membered hereroaromatic with two to three nitrogen atoms in the ring which can carry at least one -B-R⁵ group and additionally one or a plurality of the following substituents: nitro, halogen, cyano, optionally substituted alkyl, alkyl thio, alkyl sulfonyl, alkyl sulfinyl, formyl or a R5 group; B is oxygen, sulphur, SO, SO2; X is oxygen or sulphur, Y is nitrogen or C-H; Z is nitrogen or a C-R4 grouping, the substituents R1, R2, and R3 having the meaning given in claim 1. The invention also relates to a process for the preparation of these derivatives, herbicidal agents and a method of controlling undesirable vegetation.

(57) Zusammenfassung

Salicylsäurederivate der Formel (I), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: (A) einen 5-gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann; Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R5; einen 6-gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R5 trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R5; (B) Sauerstoff, Schwefel, SO, SO2; (X) Sauerstoff oder Schwefel; (Y) Stickstoff oder C-H; (Z) Stickstoff oder eine Gruppierung C-R4; und die Substituenten R1, R2 und R3, die die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ein Verfahren zu deren Herstellung, herbizide Mittel sowie ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Nemeeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	m	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderstion
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikisten
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dånemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Uabekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Victnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Heterocyclisch substituierte Salicylsäurederivate

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Salicylsäurederivate der Formel I

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & &$$

15 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen 20 und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R5 trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵; einen 6gliedrigen 25 Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R5 trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls 30 substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵;

B Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂;

35 X Sauerstoff oder Schwefel;

Y Stickstoff oder C-H;

Z Stickstoff oder eine Gruppierung C-R⁴;

40

R¹ Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino;

R² Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino;

R³ Wasserstoff;

eine Succinyliminooxygruppe;

ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis vier Halogenatome und/ oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

ein Rest OR6;

20

25

35

40

ein Rest

in dem \mathbb{R}^7 und \mathbb{R}^8 gleich oder unterschiedlich sein können und in dem m die Werte 0 oder 1 annehmen kann;

oder ein Rest

R4 Wasserstoff, Alkyl, Halogen;

30 R⁵ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Dialkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/ oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, ein Rest-O-N=CR¹⁰R¹¹, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

eine Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen 5gliedrigen Heteroaromaten, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder einen 5gliedrigen Hetero-

PCT/EP96/04204

WO 97/12879

3

aromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome sowie zusätzlich ein Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

eine Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: Alkoxyimino, Alkenyloxyimino, Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

10

5

eine Alkenyl- oder eine Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, 15 Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach durch Halogen substituiertes Phenyl;

> ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können;

20

25

ein über ein Stickstoffatom gebundener 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis vier Stickstoffatomen im Ring oder ein über ein Stickstoffatom gebundener benzokondensierter 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen im Ring, die von Halogen, Alkyl, Halogenalkyl substituiert sein können;

R^7, R^8 Wasserstoff;

30 Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, bis-Dialkylamino, cyclo-Alkyl;

35 Phenyl oder substituiertes Phenyl;

> gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

oder eine Gruppe

40

S

YJKNJ: Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl oder Phenyl, die ein bis vier der folgenden

BIO'BII OT

₽,

gemeinsam eine Alkylenkette, welche ein bis fünf Alkyleine Alkylthiogruppe tragen kann, Cycloalkyl, Phenyl, Alkyl, welches einen Phenylrest, eine Alkoxy- und/oder

perbrückt sein kann; dinbben traden kann und die durch eine Alkylenkette RIS

Indolyl-Radikale substituiert sein kann oder zusammen mit Guanidinyl-, Phenyl-, Hydroxyphenyl-, Imidazolyl- oder Hydrogensulfid-, Alkylthio-, Carboxy-, Carbamoyl, Wasserstoff oder Alkyl, das durch Hydroxy-, Amino-,

20

ST

 \aleph_1 where eine Alkylenkette zu einem Ring verbunden ist;

Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl; \mathbf{E}_{13}

ZZ MODET

35 oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, carbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, möglichen Zahl an Halogenatomen substituiert sein können und/oder 30 jeweils bedeuten, daß die Alkylgruppen durch ein bis zur maximal sulfonyl, substituiertes Alkylamino, substituiertes Dialkylamino Alkylthio, substituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes Alkylsubstituiertes Alkyl, substituiertes Alkoxy, substituiertes

substituiertes Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen

stomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy. gruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogen-45 Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylchio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, tragen kann: Nitro, Cyano, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkyloder Alkoxygruppen und/oder einen bis drei der folgenden Reste der Phenylring ein bis fünf Halogenatome, ein bis drei Alkyl-40 Phenylthio, substituiertes Phenylsulfonyl jeweils bedeuten, daß substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes

Bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten folgendes bedeuten:

- einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, 5 Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls sub-10 stituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵; einen 6gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden 15 Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfonyl, C1-C4-Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵; bevorzugt einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder 20 mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -O-R⁵ trägt oder einen 6-gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher min-25 destens einen Rest -O-R5 trägt;
 - B Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO₂;
- 30 X Sauerstoff oder Schwefel;

40

- Y Stickstoff oder C-H, bevorzugt Stickstoff;
- Z Stickstoff oder eine Gruppierung C-R4, bevorzugt eine
 Gruppierung C-H oder Stickstoff;
 - R1 Halogen, $C_1-C_6-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Halogenalkoxy$, $C_1-C_4-Alkylthio$, $C_1-C_4-Alkylamino$ und/oder $Di-C_1-C_4-alkylamino$; bevorzugt Halogen, $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Halogenalkoxy$;
- R² Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino und/oder Di-C₁-C₄-alkylamino, bevorzugt Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, besonders bevorzugt C₁-C₂-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkoxy;

R³ Wasserstoff:

eine Succinyliminooxygruppe;

ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

ein Rest OR6;

ein Rest

in dem R⁷ und R⁸ gleich oder unterschiedlich sein können und in dem m die Werte 0 oder 1 annehmen kann;

oder ein Rest

45

bevorzugt Wasserstoff, ein Rest OR^6 , ein Rest $-(O)_m-NR^7R^8$, besonders bevorzugt ein Rest OR^6 ;

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen;

gegebenenfalls substituiertes C1-C6-Alkyl, Di-C1-C4alkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;
besonders bevorzugt gegebenenfalls substituiertes
C1-C4-Alkyl;

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines 40 Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, ein Rest-O-N= $CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei

7

die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: $C_1-C_6-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Halogenalkoxy$ und/oder $C_1-C_4-Alkylthio$;

5

eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen 5gliedrigen Heteroaromaten, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder einen 5gliedrigen Heteroaromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome sowie zusätzlich ein Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkylthio;

15

10

eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C_1 - C_4 -Alkoxyimino, C_1 - C_4 -Alkenyloxyimino, C_1 - C_4 -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

20

eine C_3 - C_6 -Alkenyl- oder eine C_3 - C_6 -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

25

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, $C_1-C_4-Alkyl$ oder $C_1-C_4-Alkoxy$ substituiertes oder ein- bis fünffach durch Halogen substituiertes Phenyl;

30

ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können;

35

ein über ein Stickstoffatom gebundener 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis vier Stickstoffatomen im Ring oder ein über ein Stickstoffatom gebundener benzokondensierter 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen im Ring, die von Halogen, $C_1-C_6-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$ substituiert sein können;

R⁷, R⁸ Wasserstoff;

40

45

 $C_1-C_6-Alkyl$, $C_3-C_6-Alkenyl$, $C_3-C_6-Alkinyl$, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Alkylthio$, Cyano, $C_1-C_4-Alkylcarbonyl$, $C_1-C_4-Alkoxy-carbonyl$, bis-Di- $C_1-C_4-alkylamino$, cyclo- $C_3-C_6-Alkyl$;

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C_1 - C_6 -Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C_1 - C_6 -Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylsubstituenten tragen können; oder eine Gruppe

$$-CH - O - R^{13}$$

15 R^9 C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl, die ein bis vier der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl;

20 C₁-C₆-Alkyl, welches einen Phenylrest, eine C₁-C₄-Alkoxyund/oder eine C₁-C₄-Alkylthiogruppe tragen kann,
C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, gemeinsam eine C₁-C₆-Alkylenkette, welche ein bis fünf C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann
und die durch eine C₁-C₆-Alkylenkette überbrückt sein
kann; besonders bevorzugt sind C₁-C₄-Alkyl, gemeinsam
eine C₁-C₅-Alkylenkette;

Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, das durch Hydroxy-, Amino-, Hydrogensulfid-, Alkylthio-, Carboxy-, Carbamoyl-, Guanidinyl-, Phenyl-, Hydroxyphenyl-, Imidazolyl- oder Indolyl-Radikale substituiert sein kann oder zusammen mit R⁷ über eine C₁-C₄-Alkylenkette zu einem Ring verbunden ist;

 R^{13} $C_1-C_6-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkenyl$ oder $C_1-C_4-Alkinyl$;

wobei

substituiertes Alkyl, substituiertes Alkoxy, substituiertes Alkylthio, substituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes Alkyl40 sulfonyl, substituiertes Alkylamino, substituiertes Dialkylamino jeweils bedeuten, daß die Alkylgruppen durch ein bis zur maximal möglichen Zahl an Halogenatomen substituiert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl45 carbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen

oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy,

Q

WO 97/12879 PCT/EP96/04204

mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy, und

substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes 5 Phenylthio, substituiertes Phenylsulfonyl jeweils bedeuten, daß der Phenylring ein bis fünf Halogenatome, ein bis drei Alkyloder Alkoxygruppen und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl,

10 Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy.

Bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der der 15 Substituent R⁶ die folgende Bedeutung hat:

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Āquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine C₁-C₄-Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, ein Rest-O-N=CR¹⁰R¹¹, in dem R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

30

eine C_2-C_4 -Alkenyl- oder eine C_2-C_4 -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro,
Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach
durch Halogen substituiertes Phenyl;

ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können;

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

45 Weiterhin bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R^7 und R^8 die folgende Bedeutung haben:

10

R⁷, R⁸ Wasserstoff;

 $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkenyl$, $C_1-C_4-Alkinyl$;

5 Phenyl oder substituiertes Phenyl;

gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C_1 - C_6 -Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C_1 - C_6 -Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

15

10

Weiterhin bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der der Substituent \mathbb{R}^6 die folgende Bedeutung hat:

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines 20 Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Phenyl;

25

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind auch Salicylsäurederivate der Formel I, in der die $\bf 30$ Substituenten R^6 , R^7 und R^8 die folgende Bedeutung haben.

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine C₁-C₄-Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, ein Rest-O-N=CR¹⁰R¹¹, in dem R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

45

11

eine C_2 - C_4 -Alkenyl- oder eine C_2 - C_4 -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach durch Halogen substituiertes Phenyl;

ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können;

R⁷, R⁸ Wasserstoff;

10

35

45

 $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkenyl$, $C_1-C_4-Alkinyl$;

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung 25 haben.

Ebenso bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R^6 , R^7 und R^8 die folgende Bedeutung haben:

30 R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine C_1-C_2 -Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Phenyl;

R⁷, R⁸ Wasserstoff;

 $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkenyl$, $C_1-C_4-Alkinyl$;

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C_1 - C_6 -Alkylen-kette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C_1 - C_6 -Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff,

12

Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung 5 haben.

Besonders bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 und Y die folgende Bedeutung haben:

10 R¹, R² Alkoxy und

Y Stickstoff

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung 15 haben.

Besonders bevorzugt sind auch Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R^1 , R^2 , Y und R^3 die folgende Bedeutung haben:

20

 R^1, R^2 Alkoxy,

Y Stickstoff und

25 Z C-H;

R³ Hydroxyl

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung 30 haben.

Ganz besonders bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R^1 , R^2 , Y, R^3 und A die folgende Bedeutung haben:

35

 R^1, R^2 Alkoxy,

Y Stickstoff,

40 R³ Hydroxyl und

A einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-,
Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier
Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen
und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im
Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten

13

tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵,

5 und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

Aus den Patentanmeldungen WO 91/13065 und DE-A 39 19 435 sind Salicylaldehyd- bzw. Salicylsäurederivate mit einem hetero-

- 10 cyclischen Substituenten bekannt, die eine herbizide Wirkung aufweisen. Die Wirkung der literaturbekannten Verbindungen ist im Hinblick auf herbizide Wirkung, Kulturpflanzenselektivität oder bioregulatorische Wirkung nicht immer befriedigend.
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, heterocyclisch substituierte Salicylaldehyd- bzw. Salicylsäurederivate mit verbesserter biologischer Wirkung zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten heterocyclisch substi-20 tuierten Salicylsäurederivate I gefunden. Die neuen Verbindungen I zeigen eine ausgezeichnete herbizide Wirkung mit verbesserter Selektivität gegenüber Kulturpflanzen.

Ferner wurden Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I sowie 25 ihre Verwendung als Herbizide und Wachstumsregulatoren gefunden.

Die Verbindungen der Formel I sind auf mehrere Weisen zugänglich. Als besonders günstig erweist sich der Weg über die Benzo[1,3]-dioxinone IV, die nach bekannten Verfahren aus den heterocyc-

- 30 lischen Zinn-Verbindungen II und den Benzodioxinonen III unter Palladium-Katalyse herstellbar sind (EP 657 441) und die zunächst in an sich bekannter Weise ggfs. in Gegenwart einer Base mit mit einem Nucleophil R³-H zu den Salicylsäurederivaten V geöffnet werden, die dann in an sich bekannter Weise mit Heterocyclen des
- 35 Typs VI ggfs. in Gegenwart einer Base umgesetzt werden:

Die Reste haben die oben angegebene Bedeutung, R^{12} steht für 20 C_1 - C_6 -Alkyl und C_1 - C_6 -Cycloalkyl, R^{16} steht für ein Halogenatom, bevorzugt Brom oder Iod, oder eine Trifluormethylsulfonyloxygruppe, R^{14} ist eine nucleofuge Abgangsgruppe wie Halogen, Alkyloder Arylsulfonyl.

25 Des weiteren kann man ein Derivat A-R¹⁶ mit einer zinnsubstituierten Benzoesäure der Formel VII, in der R¹⁵ gegebenenfalls substituiertes Benzyl, C₁-C₄-Alkyl, Dihydropyranyl, Trialkylsilyl, Alkoxyalkyl sowie Dialkoxyalkyl bedeutet, unter Palladium-Katalyse zur Reaktion bringen und die resultierende Benzoesäure
30 VIII in an sich bekannter Weise in die Salicylsäuren Va mit R³ = Wasserstoff überführen:

40 Bei den beiden oben aufgeführten Verfahren wird jeweils eine katalytisch wirksame Palladiumverbindung eingesetzt. Dabei sind beliebige Palladiumsalze oder -Komplexe geeignet, die in der Reaktionsmischung zumindest teilweise löslich sind. Die Oxidationsstufe des Palladiums kann 0 oder 2 betragen. Bei den Palladiumsalzen kommen u.a. folgende Gegenionen in Betracht: Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Acetat, Trifluoracetat, Acetylacetonat oder Hexafluoro-2,4-pentadionat. Es können viele ver-

schiedene Palladiumkomplexe verwendet werden. Voraussetzung ist lediglich, daß die Liganden am Palladium unter den Reaktionsbedingungen vom Substrat verdrängt werden können. Besonders geeignet sind Phosphinliganden wie z.B. Aryl-Alkylphosphine

5 wie u.a. Methyldiphenylphosphin, Isopropyldiphenylphosphin, Triarylphosphine wie u.a. Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trixylylphosphin, Trihetarylphosphine wie Trifurylphosphin oder dimere Phosphine. Gut geeignet sind auch olefinische Liganden wie u.a. Dibenzylidenaceton oder seine Salze, Cycloocta-1,5-dien oder 10 Amine wie Trialkylamine (z.B. Triethylamin, Tetramethylethylendiamin, N-Methylmorpholin) oder Pyridin.

Man kann den verwendeten Komplex direkt bei der Reaktion einsetzen. So kann man z.B. mit Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0),

15 Bistriphenylphosphinpalladiumdichlorid, Bistriphenylphosphinpalladiumdiacetat, einem Dibenzylidenaceton-Palladium(0)-Komplex, Tetrakismethyldiphenyl phosphinpalladium(0) oder Bis(1,2-diphenylphosphinoethan)palladiumdichlorid verfahren. Man kann auch ein Palladiumsalz und zusätzlich einen geeigneten Liganden verwenden, die dann erst in situ den katalytisch aktiven Komplex bilden. Diese Vorgehensweise bietet sich z.B. bei den oben genannten Salzen und Phosphinliganden wie z.B. Trifurylphosphin oder Tritolylphosphin an. Auch können Palladiumkomplexe wie z.B. Tris(dibenzyliden aceton) dipalladium, Bis(dibenzylidenaceton) palladium oder 1,5-Cyclooctadienpalladiumdichlorid durch die Zugabe von Liganden wie z.B. Trifurylphosphin oder Tritolyl-

Üblicherweise werden 0.001 bis 10 mol-%, insbesondere 0.005 bis 30 5 mol-% der Palladiumverbindung (Salz oder Komplex), bezogen auf die Verbindungen II bzw. VII verwendet. Höhere Mengen sind möglich aber eher unwirtschaftlich. Die Menge von II bzw. VII bezogen auf die Reaktionspartner III bzw. A-R¹³ liegt im allgemeinen bei 0.8 bis 3, bevorzugt bei 0.95 bis 1.5 Moläquivalenten. 35 Für die Reaktion sind alle Lösungsmittel geeignet, die nicht

phosphin weiter aktiviert werden.

- S5 Für die Reaktion sind alle Lösungsmittel geeignet, die nicht selbst mit den verwendeten Substraten reagieren. Polare Lösungsmittel beschleunigen die Reaktion. Besonders geeignet sind Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxan, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid,
- 40 N-Methylpyrrolidon, Dimethylpropylenharnstoff oder Amine wie Triethylamin. Vorteilhaft ist oftmals die Verwendung von Mischungen z.B. von Ethern mit Amiden. Auch Alkylalkohole und Wasser können als Mischungspartner in Frage kommen, besonders, wenn der Rest B ein Boratom enthält. Die Zugabe von Tetraalkylammoniumhalogeniden
- 45 oder Alkalimetallhalogeniden wie z.B. Lithiumchlorid ist oft hilfreich und insbesondere anzuraten, wenn Z für ein n Sulfonyloxyrest steht. Besonders wenn der Rest B ein Boratom enthält,

16

ist es oft nützlich, eine organische oder anorganische Base wie Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Pyridin oder ein Amin wie Triethylamin 5 zuzusetzen.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -20 und 200°C, bevorzugterweise zwischen 50 und 160°C. Die Reaktionszeiten betragen üblicherweise zwischen einigen Minuten und 50 Stunden, meist 0.5 10 bis 10 Stunden. Bei der Verwendung niedrig siedender Lösungsmittel ist es manchmal nützlich, die Umsetzung unter Eigendruck im Autoklaven durchzuführen.

Die Herstellung der organischen Zinnverbindungen der Formel VII 15 erfolgt, indem die zugrunde liegende Benzoesäure mit einer geeigneten Base bei tiefen Temperaturen metalliert und anschließend mit einer Trialkylzinnverbindung zu VII umsetzt:

25

Als Basen kommen dabei vor allem Cycloalkyl- oder Alkyl-Lithium-Verbindungen in Frage, besonders bieten sich die im Handel erhältlichen Isomeren des Butyl- und Hexyllithiums an. Es ist oftmals zweckmäßig zur Förderung der Metallierung einen Hilfsstoff 30 zuzusetzen. Dafür kommen Ether, Alkoholate wie z.B. Kalium-tert.butylat oder Amine wie Tetramethylethylendiamin in Frage. Die Metallierung kann bei Temperaturen von (-130)°C bis 0°C, bevorzugt zwischen (-100) und (-50)°C erfolgen. Alle üblicherweise bei Metallierungen verwendeten Lösungsmittel kommen auch für diese 35 Reaktion in Betracht, besonders bieten sich Diethylether, Methyltert.-butylether, Tetrahydrofuran sowie einfache Kohlenwasserstoffe an, wobei es günstig sein kann, Mischungen dieser Stoffe zu verwenden. Die Reaktionszeiten für die Metallierung können zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden betragen. Anschlie-40 ßend gibt man die Trialkylzinnverbindung zu, wobei R¹³ für die ' üblichen Abgangsgruppen, bevorzugt Chlor oder Brom steht. Für die Temperatur bei der Zugabe und die anschließende Reaktionszeit gilt das oben Beschriebene. Anschließend kann man eine wäßrige oder nichtwäßrige Aufarbeitung anschließen, wobei es sich im 45 ersten Fall als nützlich erweisen kann, den pH-Wert der wäßrigen Phase mit einem Puffer konstant zu halten. Gegebenenfalls steigert es die Ausbeute erheblich, wenn man vor der Aufarbeitung

noch bei tiefen Temperaturen einen Stoff zusetzt, der geeignet ist, überschüssige Base zu zerstören. Dafür kommen beispielsweise Kohlendioxid, Wasser, Alkyl- oder Benzylhalogenide in Frage. Falls erforderlich lassen sich die organischen Zinnverbindungen 5 der Formel 1 beispielsweise durch Chromatographie an Kieselgel weiter reinigen. Sie erweisen sich bei der Aufarbeitung auch als gegen Wasser bei verschiedenen pH-Werten stabil und sind bei Raumtemperatur lagerfähig.

10 Eine weitere Möglichkeit, Wirkstoffe der Formel I darzustellen, besteht darin, eine heterocyclische Formylverbindung IX nach bekannten Methoden in den entsprechenden Crotonaldehyd X umzuwandeln, der dann auf bekannte Weise (EP 402 751) über das Cyclohexenon XI und das Salicylsäurederivat XII zum Wirkstoff umge-15 setzt wird.

Benzoesäurederivate, d.h. Verbindungen I, in denen R³ eine OH-35 Gruppe bedeutet, kann man auch dadurch darstellen, daß man eine geeignete Vorstufe I, in der R³ für OR⁶ steht durch Verseifung oder Hydrierung in die freie Säure Ia umwandelt.

Verbindungen der Formel I kann man auch synthetisieren, indem man von den freien Säuren Ia, d.h. Substanzen in denen R³ für OH steht, ausgeht und sie in eine aktivierte Form wie ein Halogenid oder ein Imidazolid überführt und diese dann mit einem Nucleophil 5 R³-H ggfs. in Gegenwart einer Base zur Reaktion bringt. Alternativ kann man auch zunächst die Salicylsäuren III aktivieren und die resultierenden Derivate V dann mit Heterocyclen IV zu den Wirkstoffen I umsetzen.

In der Beschreibung haben die genannten Substituenten bevorzugt folgende Bedeutung:

30 C₁-C₄-Alkyl: Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-propyl, 1,1-Dimethyl-ethyl;

C1-C6-Alkyl: C1-C4-Alkyl sowie 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl,
2-Methyl-butyl, 3-Methyl-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl35 2-butyl, 1,1-Dimethyl-propyl, 1,2-Dimethyl-propyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-pentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methyl-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl,
4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl,
2,2-Dimethyl-butyl, 2,3-Dimethyl-butyl, 3,3-Dimethyl-butyl,
3,3-Dimethyl-2-butyl, 2-Ethyl-butyl, 1,1,2-Trimethyl-propyl,
1,2,2-Trimethyl-propyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl,
2-Propyl, Butyl, 2-Butyl, 1,1-Dimethyl-ethyl, Pentyl,
2,2-Dimethyl-propyl, Hexyl;

45 C₁-C₄-Halogenalkyl: Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl,

30

2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethyl und Pentafluorethyl, Decafluorbutyl, 1,1-Bis-trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl, bevorzugt Difluormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl und Chlordifluormethyl;

PCT/EP96/04204

C₃-C₈-Cycloalkyl: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl und Cyclopexyl;

- 10 C₃-C₁₂-Cycloalkyl: C₃-C₈-Cycloalkyl sowie Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl, besonders bevorzugt Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;
- C₁-C₄-Alkylcarbonyl: Acetyl, Propionyl, 1-Propylcarbonyl,
 15 2-Propylcarbonyl, 1-Butylcarbonyl, 2-Butylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethyl-ethylcarbonyl;
- C₁-C₄-Alkoxycarbonyl: Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, 1-Propyloxycarbonyl, 2-Propyloxycarbonyl, 1-Butyloxycarbonyl, 2-Butyloxy20 carbonyl, 2-Methyl-propyloxycarbonyl, 1,1-Dimethyl-ethoxycarbonyl;
 - C₃-C₆-Alkenyl: Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 2-Methyl-propenyl, Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-butenyl, 3-Methyl-butenyl,
- 25 2-Methyl-2-butenyl, Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 2-Methylpentenyl, 3-Methyl-pentenyl, 4-Methyl-pentenyl, 2-Methyl-2pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 2,3-Dimethylbutenyl, 2-Ethyl-butenyl, 3,3-Dimethyl-butenyl, 2,3-Dimethyl-2butenyl;
 - C₃-C₆-Alkinyl: Propinyl, Butinyl, 2-Butinyl, Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Methylbutinyl, Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 3-Methyl-pentinyl, 4-Methyl-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl;
- 35 C₁-C₄-Alkoxy: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy,
 2-Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy,
 insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;
 - $C_1-C_6-Alkoxy: C_1-C_4-Alkoxy$ sowie Pentoxy, 2-Pentoxy, 3-Pentoxy,
- 40 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methyl-2-butoxy, 3-Methyl-2-butoxy, 1,1-Dimethyl-propoxy, 1,2-Dimethyl-propoxy, 2,2-Dimethyl-propoxy, 1-Hexoxy, 2-Hexoxy, 3-Hexoxy, 2-Methyl-pentoxy, 3-Methyl-pentoxy, 4-Methyl-pentoxy, 2-Methyl-2-pentoxy, 3-Methyl-2-pentoxy, 4-Methyl-2-pentoxy, 2-Methyl-3-
- 45 pentoxy, 3-Methyl-3-pentoxy, 2,2-Dimethyl-butoxy, 2,3-Dimethyl-butoxy, 3,3-Dimethyl-butoxy, 2,3-Dimethyl-2-butoxy,

3,3-Dimethyl-2-butoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, l-Methylethoxy;

20

- $C_1-C_8-Alkoxy$: $C_1-C_6-Alkoxy$ sowie Heptoxy, Octoxy, 2-Ethylhexoxy; 5
 - C₁-C₄-Halogenalkoxy: Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorethoxy
- 10 propoxy, Heptafluor-propoxy, Decafluorbutoxy, 1,1-Bis-trifluormethyl-2,2,2-trifluorethoxy, bevorzugt Difluormethoxy, Trifluormethoxy und Chlordifluormethoxy;
- C₁-C₁₂-Cycloalkoxy: Cyclopropoxy, Cyclobutoxy, Cyclopentoxy,

 15 Cyclohexyloxy, Cycloheptyloxy, Cyclooctyloxy, Cyclononyloxy,
 Cyclodecyloxy, Cycloundecyloxy und Cyclodecyloxy besonders
 bevorzugt Cyclopropoxy, Cyclopentoxy und Cyclohexyloxy;
- C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy: Acetoxy, Propionyloxy, 1-Propylcarbonyl20 oxy, 2-Propylcarbonyloxy, 1-Butylcarbonyloxy, 2-Butylcarbonyloxy,
 2-Methyl-propylcarbonyloxy, 1,1-Dimethyl-ethylcarbonyloxy;
- C₁-C₄-Alkylthio: Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 2-Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropyl25 thio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio,
 1-Methylethylthio;
 - C₁-C₄-Alkylsulfinyl: Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, Butylsulfinyl, 2-Butylsulfinyl,
- 30 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylethylsulfinyl, insbesondere Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl;
- C1-C4-Alkylsulfonyl: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propyl35 sulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 2-Butylsulfonyl,
 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl, 1,1-Dimethylethylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
 1-Methylethylsulfonyl;
- 40 C₁-C₄-Alkylamino: Methylamino, Ethylamino, Propylamino, 1-Methylethylamino, Butylamino, 2-Butylamino, 1-Methylpropylamino, 2-Methylpropylamino, 1,1-Dimethylethylamino, insbesondere Methylamino, Ethylamino, 1-Methylethylamino;
- 45 Di-C₁-C₄-Alkylamino: Dimethylamino, N-Methyl-N-ethylamino, Diethylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Ethyl-N-propylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino,

21

N-Ethyl-N-isopropylamino, N-Isopropyl-N-propylamino, Dibutyl-amino, Di-2-methylpropylamino, Di-1-methylpropylamino, N-Butyl-N-methylamino sowie Isomere, N-Butyl-N-ethylamino sowie Isomere, N-Butyl-N-propylamino sowie Isomere;

5

C3-C6-Alkylenkette: Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen;

Als 5gliedrige Heteroaromaten seien vor allem folgende Heterocyclen genannt: 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Furyl, 3-Furyl,

- 10 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 4-Is
- 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 15 5-Isothiazolyl, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl,
- 1,2,3-Triazol-5-yl, (1H)1,2,4-Triazol-1-yl, (1H)1,2,4-Tri-azol-3-yl, (1H)1,2,4-Triazol-5-yl, (4H)1,2,4-Triazol-2(5)-yl, (4H)1,2,4-Triazol-4-yl, 1-Tetrazolyl, 5-Tetrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl,
- 20 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 3-Isothiazolyl,
 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4-yl,
 1,2,3-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl,
 3(4)-Furazanyl, 1,3,4-Oxadiazol-2(5)-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl,
 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 1,3,4-Thiadiazol-

25 2-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl.

Als 6gliedrige Heteroaromaten seien vor allem folgende Heterocyclen genannt: 2-Pyrimidinyl, 4(6)-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, Pyrazin-2-yl, Pyridazin-3-yl, Pyridazin-4-yl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 30 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl, 1,2,4,5-Tetrazin-3(6)-yl.

Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der 35 reinen Isomeren - als Herbizide. Die I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut,

besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser

40 Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

22

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die Verbindungen I bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende 5 Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris ssp. altissima, Beta vulgaris ssp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis,

- 10 Carthamus tinctorius, Carya illinoinensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium),
- 15 Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus ssp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa ssp., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus,
- 20 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus ssp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum, tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba,
 25 Vitis vinifera, Zea mays.

Darüber hinaus können die Verbindungen I auch in Kulturen, die

durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die

Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauflauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die 35 herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte

Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen,

45 Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach

23

den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- 5 Als inerte Zusatzstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht: Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffin, Tetrahydronaphthalin,
- 10 alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole oder deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon oder Wasser.
- 15 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst,
- 20 mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

25

- Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-,
- 30 Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poly-
- 35 oxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykol-
- 40 etheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen 45 Trägerstoff hergestellt werden.

24

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, 5 Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere 10 feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der Wirkstoffe I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,001 bis 98 Gew.-%, vor-15 zugsweise zwischen 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie 20 folgt formuliert werden:

- 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 50 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 mol Ethylenoxid an 1 mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 407 mol IsooctylphenolEthylenoxid an 1 mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl

besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 6 werden mit 5 IV 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalinsulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines 10 Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser ernthält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 15 V 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 50 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5 werden mit 20 VI 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige 25 Dispersion.
- 1 Gewichtsteil der Verbindung 3 wird in einer Mischung ge-VII lost, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichts-30 teilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Ricinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 1 Gewichtsteil der Verbindung 6 wird in einer Mischung VIII 35 gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Emulphor EL (ethoxyliertes Rizinusöl/ casteroil) besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 40 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die substituierten Salicylsäurederivaten I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner
- 45 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, (Het)-Aryloxyalkansaure und deren Derivate, Benzoesaure und deren Derivate, Benzo-

26

thiadiazione, 2-Aroyl-1,3-cyclohexandione, Hetaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, Meta-CF3-phenylderivate, Carbamate, Chinolincarbonsăure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexan-1,3-dionderivate, Diazine, Dichlorpropionsăure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile. Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydronaphthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- oder Heteroaryloxyphenoxy-propionsäureester, Phenylessigsäure und deren Derivate, Phenyl-propionsäure und deren Derivate, Phenyl-propionsäure und deren Derivate, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide, Uracile in Betracht.

15

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden oder Wachstumsregulatoren auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und

25

Die Aufwandsmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a. S.).

30 Anwendungsbeispiele

Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Die herbizide Wirkung der substituierten Salicylsäurederivaten der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

35 Als Kulturgefäße dienten Plastiktöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten

40 oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

27

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,0312 bis 0,0156 kg/ha a.S.

10

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde 15 ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler 20 Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

25	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name	
	Amaranthus retro- felux	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz	redroot pigweed	
	Chenopodium album	Weißer Gänsefuß	lambsquarters (goosefoot)	
30	Echinochloa crus-galli	Hühnerhirse	barnyardgrass	
	Oryza sativa	Reis	rice	
	Sinapis alba	Weißer Senf	white mustard	
35	Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade	
	Veronica ssp.	Ehrenpreisarten	speedwell	

Tabelle 1 - Selektive herbizide Aktivität bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

10

	Bsp-Nr.	50		
Γ	Aufwandmenge (kg/ha a.S.)	0,0312	0,0156	
	Testpflanzen	Schädigung in %		
15	ORYSA	20	0	
	AMARE	100	100	
	CHEAL	95	90	

20 Tabelle 2 - Herbizide Aktivität bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

25

3	E

30 	Bsp-Nr.	5		
	Aufwandmenge (kg/ha a.S.)	0,0312	0,0156	
	Testpflanzen	Schädig	ung in %	
	ECHCG	100	95	
35	AMARE	95	95	
	SINAL	95	95	
	SOLNI	100	100	
	VERSS	95	95	

40

29

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangs5 verbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt. Verbindungen ohne diese Angaben lassen sich aus den entsprechenden Edukten analog synthetisieren. Die in der Tabelle wiedergegebenen Strukturen beschrei10 ben besonders bevorzugte Wirkstoffe der Formel I.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten 2,2-Dimethyl-4H-(1,3)benzo-dioxin-4-one sind in EP 657 441 beschrieben oder analog zu den dort beschriebenen Methoden zugänglich.

15

45

- 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2-methoxythiazol-5-yl)-1. benzoesäure (Beispiel Nr. 50): Das Ausgangsmaterial wurde in üblicher Weise durch Kupplung von 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on mit der durch Metallierung und Stannylierung von 2-Methoxythiazol erhal-20 tenen Zinnverbindung gewonnen. 1,7 g (5,8 mmol) 2,2-Dimethyl-5-(2-methoxythiazol-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on wurden in 80 ml Wasser mit 241 mg (5,8 mmol) 97 %igem Natriumhydoxid und 0,2 ml einer 40 %igen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung 25 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum eingeengt und dann bei 70°C im leichten Vakuum 5 mal mit Toluol ausgekocht. Das Produkt (1,57 g) wurde in 80 ml Dimethylsulfoxid mit etwas Molsieb (4 Angström) sowie 646 mg (5,8 mmol) Kalium-tert.-butylat versetzt und 1 h bei Raum-30 temperatur gerührt. Anschließend gab man 1,26 g (5,8 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Man gab die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und extrahierte mehrmals mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen 35 Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ausbeute 2,05 g.
- 2. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxypyrimidin 5-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 69):

Schmelzpunkt 150 bis 153°C.

a) 2,4-Dimethoxy-5-tributylstannylpyrimidin: Zu 15,0 g
(68,5 mmol) 2,4-Dimethoxy-5-brompyrimidin in 400 ml
Diethylether tropfte man bei -70°C 45 ml einer 1,6 M
Lösung von n-Butyllithium in Hexan und rührte 1,5 h bei
-75°C nach. Dann tropfte man zu der gelben Suspension bei
dieser Temperatur 23,2 g (68,5 mmol) 96 %iges Tributyl-

30

5

10

15

45

stannylchlorid, ließ auf Raumtemperatur aufwärmen und rührte 1 h nach. Nach dem Einengen im Vakuum verblieben 36,6 g eines Rohproduktes, das direkt weiter eingesetzt wurde. $^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl3): δ = 0,85 (t); 1,05 (t); 1,22 (m); 1,50 (m); 3,95 (s); 4,00 (s); 8,12 (s).

- b) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-5-yl)-4H-(1,3)-benzodioxin-4-on: 12,1 g (37 mmol) 2,2-Dimethyl-5-tri-fluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 20,0 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 4,72 g (111 mmol) Lithiumchlorid, 855 mg (0,74 mmol) Tetrakistriphenyl-phosphinpalladium(0) sowie 50 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 140 ml Dioxan im Autoklaven 6 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Toluol/Essigsäure-ethylester-Gemischen und verrührte danach mit Cyclohexan. Ausbeute 3,5 g. Schmelzpunkt 194-196°C.
- C) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxy-20 pyrimidin-5-yl)-benzoesäure: 1,5 g (4,8 mmol) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on wurden in 60 ml Wasser mit 196 mg 97 %igem Natriumhydroxid und 0.16 ml 40 %iger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung 8,5 h unter Rückfluß gekocht. Man 25 filtrierte, engte im Vakuum ein, kochte 7 mal bei 75°C im leichten Vakuum mit Toluol aus und trocknete im Vakuum. Das Produkt (1,41 g) gab man in 70 ml Dimethylsulfoxid, versetzte bei Raumtemperatur mit 532 mg (4,75 mmol) Kalium-tert.-butylat und rührte 1 h nach. Dann gab man 30 1,04 g (4,75 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Man gab die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und extrahierte mehrmals mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen wurden 35 mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ausbeute 0,9 g. Schmelzpunkt 161 bis 162°C.
- 3. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxypyrimidin 40 6-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 68):
 - a) 2,4-Dimethoxy-6-tributylstannylpyrimidin: Zu 7,55 g (34,5 mmol) 2,4-Dimethoxy-6-brompyrimidin in 120 ml Diethylether und 120 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -100°C 27 ml einer 1,4 M Lösung von sek.-Butyllithium in Hexan (38 mmol) und rührte 5 min bei -100°C nach. Dann tropfte man bei dieser Temperatur 11,7 g (34,5 mmol)

96 %iges Tributylstannylchlorid, rührte 30 min bei -80°C nach und ließ auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach dem Einengen im Vakuum verblieben 18,9 g eines Rohproduktes, das direkt weiter eingesetzt wurde. $^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl3): δ = 0,90 (t); 1,07 (t); 1,32 (m); 1,58 (m); 3,92 (s); 3,97 (s); 6,55 (s).

- b) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-6-yl)-4H-(1,3)-benzodioxin-4-on: 7,07 g (21.7 mmol) 2,2-Dimethyl-5-tri-fluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 18,6 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 2,77 g (65 mmol) Lithiumchlorid, 502 mg (0,43 mmol) Tetrakistriphenyl-phosphinpalladium(0) sowie 40 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 200 ml Dioxan im Autoklaven 3 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Toluol/Essigsäure-ethylester-Gemischen und verrührte danach mit Cyclohexan. Ausbeute 2,5 g. Schmelzpunkt 174°C.
- 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxy-20 pyrimidin-6-yl)-benzoesäure: 1,5 g (4,8 mmol) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-6-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on wurden in 60 ml Wasser mit 196 mg 97 %igem Natriumhydroxid und 0,16 ml 40 %iger Tetrabutyl-25 ammoniumhydroxidlösung 6 h unter Rückfluß gekocht. Man säuerte an, extrahiert, trocknete über Natriumsulfat und engte im Vakuum ein. Das Produkt (1,07 g, 3,88 mmol) gab man in 50 ml Dimethylsulfoxid, versetzte bei Raumtemperatur mit 870 mg (7,77 mmol) Kalium-tert.-butylat und rührte 0,5 h nach. Dann gab man 848 mg (3,89 mmol) 30 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend gab man die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und extrahierte mehrmals mit Essigsaureethylester. 35 Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ausbeute 0,95 g. Schmelzpunkt 140-143°C.
- 40 4. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(1-methoxypyrazol-5-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 3):
- a) 5-Tributylstannyl-1-methoxy-pyrazol: 15 g (153 mmol)
 1-Methoxypyrazol (hergestellt nach DE 34 09 317) wurden
 in 280 ml trockenem Ether gelöst und auf -70°C gekühlt.
 Man tropfte 96.8ml (163 mmol) einer 1,7 molaren Lösung
 von tert.-Butyllithium in Hexan zu, rührte noch 1,5 h

20

nach und versetzte dann mit 49,8 g (153 mmol) Tributylzinnchlorid. Man ließ langsam auf Raumtemperatur kommen und rührte über Nacht nach. Nun hydrolysierte man mit 150 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch diese mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknete über Natriumsulfat und engte ein. Der verbleibende Rückstand wurde destillativ von Niedrigsiedern befreit. Es verblieben 55 g des Produktes (GC-Reinheit: 93 %).

- 2,2-Dimethyl-5-(1-methoxypyrazol-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on: 23,1 g (71 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 26 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 9,45 g (220 mmol) Lithium-chlorid, 1,7 g Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) sowie 90 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 100 ml Dioxan im Autoklaven 6 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Toluol/Essigsäureethylester-Gemischen und verrührte danach mit Hexan. Ausbeute: 5 g farbloses Öl.
- c) 6-(1-Methoxypyrazol-5-yl)-salicylsåure: 3,0 g (11 mmol) der im vorigen beschriebenen Verbindung wurden in 40 ml Aceton gelöst und zur Lösung von 1,77 g (32 mmol) KOH und 3 Tropfen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung in 40 ml Wasser gegeben. Man rührte 4 h bei Raumtemperatur, engte auf die Hälfte ein und extrahierte mit MTBE. Die wäßrige Phase wurde mit Phosphorsäure angesäuert und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es verblieben 1,9 g eines farblosen Feststoffs, mp. 208 bis 218°C.
- d) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(1-methoxypyrazol-5-35 yl)-benzoesāure: Das Produkt aus c) 1,61 g (6.9 mmol) gab man in 50 ml Dimethylsulfoxid, versetzte bei Raumtemperatur mit 1,55 g (13,8 mmol) Kalium-tert.-butylat und rührte 0,5 h nach. Dann gab man 1,5 g (6,9 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte 40 über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend goß man die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und saugte den sich abscheidenden Feststoff ab. Man wusch mit Wasser nach und trocknete bei 50°C im Vakuumtrockenschrank. Ausbeute 2,07 g. Schmelzpunkt 45 182 bis 185°C.

33

- 5. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(1-ethoxypyrazol-4-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 5):
- 1-Ethoxy-pyrazol: Zur Lösung von 29,4 g (0,35 mol)
 1-Hydroxy-pyrazol (hergestellt nach EP 567 827) in 200 ml
 Aceton gibt man 104,8 g (0,76 mol) Kaliumcarbonat und die
 Lösung von 60,1 g (0,385 mol) Ethyliodid in 200 ml Aceton
 und erhitzt für vier Stunden unter Rückfluß. Nach dem
 Abkühlen saugt man den Niederschlag ab und wäscht mit
 Aceton nach. Aus dem Filtrat wird zunächst bei Atmosphärendruck das Aceton über eine kurze Kolonne abdestilliert, dann wird bei vermindertem Druck weiterdestilliert, wobei das Produkt bei 75°C/78 mm als farblose Flüssigkeit übergeht. Man erhält 35,6 g Produkt mit
 einer Reinheit von 99,8 % (GC).
 - b) 4-Brom-1-ethoxy-pyrazol

40

45

- 20,1 g (178 mmol) 1-Ethoxy-pyrazol wurden in 120 ml 20 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0 bis 5°C unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms tropfenweise mit der Lösung von 28,5 g (178 mmol) Brom in 122 ml Eisessig versetzt. Man rührte noch 30 min bei dieser Temperatur, ließ dann im Verlauf einer Stunde auf Raum-25 temperatur kommen und erhitzte dann noch 2,5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde in 500 ml Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, 5 %iger 30 Natriumbicarbonatlösung, nochmals Wasser und gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, wobei 33,3 g des Produktes 35 bei 52 bis 54°C/0,5 mm übergingen (GC-Reinheit: 97,8 %).
 - c) 5-Tributylstannyl-1-ethoxy-pyrazol: 3,81 g (157 mmol)
 Magnesiumspäne wurden in 10 ml trockenem THF vorgegeben
 und mit einigen Körnchen Iod aktiviert. Man erhitzte auf
 Rückfluß, entfernte die Kühlung und tropfte die Lösung
 von 27 g (142 mmol) 4-Brom-1-ethoxy-pyrazol in 160 ml
 trockenem THF so zu, daß der Rückfluß erhalten blieb. Man
 hielt noch 3 h unter Rückfluß, wobei das meiste Magnesium
 in Lösung ging. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen,
 tropfte dann die Lösung von 43 g (132 mmol) Tributylzinnchlorid in 30 ml trockenem THF hinzu und erhitzte für 2 h
 unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen goß man den Ansatz auf

34

500 ml 5 %ige Ammoniumchloridlösung und extrahierte die wäßrige Phase noch viermal mit Methylenchlorid. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel (mit Hexamethyldisalazan desaktiviert) mit Hexan/Aceton gereinigt. Man erhält 21,8 g farbloses Öl (GC-Reinheit: 84 %).

- d) 5-(1-Ethoxypyrazol-4-yl)-2,2-dimethyl-4H-(1,3)benzodio-xin-4-on: 13,3 g (40 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethyl-sulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 20,1 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 5,23 g (125 mmol) Lithium-chlorid, 0,94 g Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) sowie 39 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 100 ml Dioxan im Autoklaven 6 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Hexan/Aceton und verrührte danach mit Hexan. Ausbeute: 4,6 g farbloses Öl.
- e) 6-(1-Ethoxypyrazol-4-yl)-salicylsäure: 2,9 g (10 mmol)
 der im vorigen beschriebenen Verbindung wurden in 40 ml
 Aceton gelöst und zur Lösung von 1,6 g (29 mmol) KOH und
 3 Tropfen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung in 40 ml Wasser gegeben. Man rührte 2,5 h bei Raumtemperatur, engte
 auf die Hälfte ein und extrahierte mit MTBE. Die wäßrige
 Phase wurde mit Phosphorsäure angesäuert und dreimal mit
 MTBE ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen
 wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung
 gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.
 Es verblieben 2,27 g eines farblosen Harzes.
- f) 6-(1-Ethoxypyrazol-4-yl)-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl-oxy)-benzoesäure: Aus 1,55 g (6 mmol) 6-(1-Ethoxypyra-zol-4-yl)-salicylsäure, 1,35 g (12 mmol) Kalium-tert.-butylat und 1,31 g (6 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methyl-sulfonylpyrimidin erhielt man analog der oben für das (1-Methoxypyrazol-5-yl)-Derivat angegebenen Vorschrift 1,76 g des Produktes, das einen Schmelzbereich von 57 bis 74°C aufwies.

5

20

1-(1-Methyl-propoxy)-pyrazol-4-yl

1-Pentoxy-pyrazol-4-yl 1-Benzyloxy-pyrazol-3-yl

000

5 5 5

OMe OMe

5 5 5

등 등 등

OMe OMe

OMe

	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])		122-129°C	182-185°C		57-74°C	209-216°C			135-139°C	159-161°C		
	Α	1-Methoxy-pyrazol-3-yl	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	1-Ethoxy-pyrazol-3-yl	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	1-Ethoxy-pyrazol-5-yl	1-Propoxy-pyrazol-4-yl	1-Isopropoxy-pyrazol-3-yl	1-Isopropoxy-pyrazol-4-yl	1-Isopropoxy-pyrazol-5-yl	1-Butoxy-pyrazol-4-yl	
2 / X	×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Z = X	*	Æ	НЭ	СН	Æ	SH.	CH	H	CH	H	CH	£	
	R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	
A	R.	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	
	Z	Æ	£	£	ਲ	CH	£	8	£	EH.	EH.	GH	
	R³	HO	НО	ЮН	НО	НО	ЮН	НО	НО	НО	ЮН	НО	
	1	ı	1			1	1	1	1		1	1	

Tabelle 3

Ä	R ³	2	R¹	R ²	¥	×	Ph (N	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
15.	НО	H	ОМе	OMe	CH	0	1-Benzyloxy-pyrazol-4-yi	
16.	НО	£	OMe	OMe	Ю	0	1-Benzyloxy-pyrazol-5-yl	
17.	НО	H	OMe	OMe	Æ	0	I-(2-Methoxyethoxy)-pyrazol-4-yl	
18.	НО	H	ОМе	OMe	H	0	1-(Methoxymethoxy)-pyrazol-4-yl	
19.	ЮН	£	OMe	OMe	Ж	0	1-Difluormethoxy-pyrazol-4-yl	
20.	НО	B	OMe	ОМе	£	0	1-(2,2,2-Trifluorethoxy)-pyrazol-4-yl	
21.	ОН	£	OMe	ОМе	E	0	4-Methoxy-1-methyl-pyrazol-5-yl	173-175°C
22.	Benzyloxy	£	OMe	OMe	HJ	0	I-Methoxy-pyrazol-4-yl	
23.	Benzyloxy	₽	OMe	OMe	£	0	I-Methoxy-pyrazol-5-yl	
24.	Benzyloxy	₽	OMe	OMe	Æ	0	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	
25.	Benzyloxy	₽	OMe	OMe	НЭ	0	I-Propoxy-pyrazol-4-yl	
76.	Benzyloxy	Ð	OMe	OMe	CH	0	I-Isopropoxy-pyrazol-4-yl	
27.	Benzyloxy	Æ	OMe	OMe	£	0	I-Benzyloxy-pyrazol-4-yl	
28.	Benzyloxy	Ð	OMe	OMe	СН	0	1-Benzyloxy-pyrazol-5-yl	
29.	2-Propaniminoxy	НЭ	OMe	OMe	СН	0	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
30.	2-Propaniminoxy	НЭ	OMe	OMe	СН	0	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	
31.	2-Propaniminoxy	нэ	OMe	OMe	СН	0	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	
32.	2-Propaniminoxy	СН	OMe	OMe	СН	0	1-Propoxy-pyrazol-4-yl	
33.	2-Propaniminoxy	СН	OMe	OMe	СН	0	1-Isopropoxy-pyrazol-4-yl	
34.	2-Propaniminoxy	НЭ	ОМе	OMe	СН	0	1-Benzyloxy-pyrazol-4-yl	
35.	2-Propaniminoxy	НЭ	эмо	OMe	СН	0	1-Benzyloxy-pyrazol-5-yl	
36.	2-Propaniminoxy	CH	ОМе	OMe	СН	0	1-(2-Methoxyethoxy)-pyrazol-4-yl	

							1d	Phys. Daten
ž	R³	2	R.	R ²	→	×	(X)	(NMR, mp. [°C])
37.	НО	£	OMe	OMe	Æ	S	1-Methoxy-pyrazol-4-yi	
38.			OMe	OMe	8	S	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	
39.	ОН	Ð	OMe	OMe	5	S	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	
6	ОН	£	OMe	OMe	පි	S	1-Propoxy-pyrazol-4-yl	
14	НО	H	OMe	OMe	H	S	1-isopropoxy-pyrazol-4-yl	
42.	НО	F	OMe	OMe	Ħ	S	1-Isopropoxy-pyrazol-5-yl	
43.	НО	£	OMe	OMe	3	S	1-Benzyloxy-pyrazol-4-yl	
4.	НО	H	OMe	OMe	ਲ	S	1-Benzyloxy-pyrazol-5-yl	
45.	НО	H	OMe	OMe	£	S	1-(2-Methoxyethoxy)-pyrazol-4-yl	
6	ЮН	F	OMe	OMe	H	S	1-Diffuormethoxy-pyrazol-4-yl	
47.	ЮН	z	OMe	OMe	H	0	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
84 8.	НО	ප්	OMe	OMe	H	0	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
6.	НО	ਲ	OMe	OMe	z	0	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
%	НО	ਲ	OMe	OMe	H	0	2-Methoxythiazol-5-yl	150-153°C
51.	НО	GH	OMe	OMe	H	0	2-Ethoxythiazol-5-yl	145-146°C
52.	НО	СН	OMe	OMe	CH	0	2-Propoxythiazol-5-yl	
33.	НО	CH	OMe	OMe	CH	0	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	
<u>%</u>	НО	CH	OMe	OMe	Æ	0	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	
55.	НО	£	OMe	OMe	E	0	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-thiazol-5-yl	
Se	НО	СН	OMe	OMe	СН	0	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	
57.	НО	H	OMe	OMe	СН	0	2-Methoxythiazol-4-yl	
58 .	НО	CH	ОМе	OMe	СН	0	5-Methoxythiazol-2-yl	

ž	R ³	2	R1	R ²	Y	×	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
% %	ЮН	æ	OMe	OMe	НЭ	0	4-Methoxythiazol-2-yl	
8	НО	ਲ	OMe	OMe	HЭ	0	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
61.	Ю	₽	OMe	OMe	HЭ	0	1-Methyl-2-methoxyinidazol-5-yl	
62	НО	픙	OMe	OMe	H	0	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
63	НО	ਲ	OMe	OMe	H	0	1-Methoxyimidazol-2-yl	
B	НО	8	OMe	OMe	HJ	0	1-Methoxyimidazol-4-yl	
\$3	НО	Ħ	OMe	OMe	H	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
8.	Ю	æ	OMe	OMe	£	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
.19	НО	픙	OMe	OMe	H	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
89	НО	뜽	OMe	OMe	H	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	140-143°C
69	НО	₽	OMe	OMe	H	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	161-162°C
5	НО	B	OMe	OMe	H	0	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
71.	НО	E	OMe	ОМе	CH	0	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
72.	НО	£	OMe	OMe	H	0	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
73.	ЮН	Ð	OMe	OMe	НЭ	0	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
74.	Ю	H	OMe	OMe	НЭ	0	S-Methoxypyrimidin-2-yl	
75.	НО	땅	OMe	OMe	СН	0	3-Methoxypyridazin-5-yl	
76.	НО	æ	ОМе	OMe	СН	0	3-Methoxypyridazin-6-yl	
77.	НО	뚱	OMe	OMe	СН	0	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
78.	НО	CH	ОМе	OMe	СН	0	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
79.	НО	СН	OMe	OMe	СН	0	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)-pyridazin-6-yl	
80.	НО	СН	OMe	ОМе	НЭ	0	2-Methoxypyrazin-6-yl	

ž	R ³	2	R1	R ²	Y	×	A A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
12	НО	H	OMe	OMe	H	0	2-Methoxypyrazin-5-yl	
82.	НО	£		OMe	E	0	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
83.	НО		OMe	OMe	H	0	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
25.	НО	£		OMe	H	0	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
88.	НО	픙	OMe	OMe	E	0	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
98	ЮН	æ	OMe	ОМе	£	0	2-Methoxyfuran-4-yl	
87.	ЮН	Œ	OMe	OMe	H	0	2-Methoxyfuran-5-yl	
88	НО	ਲ	OMe	OMe	CH	0	2-Methoxyfuran-3-yl	
£	НО	문	OMe	OMe	ಕ	0	2-Ethoxyfuran-5-yl	
	НО	පි	OMe	OMe	ਲ	0	2-Methoxythien-4-yl	
	НО	£	OMe	OMe	H	0	2-Methoxythien-5-yl	
92.	ЮН	B	OMe	OMe	H	0	2-Methoxythien-3-yl	
93.	НО	픙	OMe	OMe	H	0	2-Ethoxythien-5-yl	
8.	НО	픙	OMe	OMe	НЭ	0	2-Propoxythien-5-yl	
35.	ЮН	£	OMe	OMe	ਲ	0	2-Dimethylaminothien-5-yl	
98	ОН	СН	OMe	OMe	H	0	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	
97.	НО	뜐	OMe	OMe	H	0	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	
88	НО	H	OMe	OMe	H	0	2-Methoxy-1-methylpymol-5-yl	
8.	НО	ਲ	OMe	OMe	CH	0	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	
<u>5</u>	НО	픙	ОМе	OMe	СН	0	2-Methoxyoxazol-5-yl	
<u>ē</u>	НО	CH	OMe	OMe	СН	0	2-Ethoxyoxazol-5-yl	
102.	ЮН	Ж	OMe	OMe	СН	0	2-Propoxyoxazol-5-yl	

ž	R ³	2	R1	R ²	*	×	A (NI	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
103.	НО	EH.	OMe	OMe	HJ	0	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	
Ē.	НО	CH	OMe	OMe	B	0	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	
	НО	CH	OMe	OMe	H	0	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-oxazol-5-yl	
<u>5</u>	НО	땅	OMe	OMe	£	0	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	
101.	НО	8	OMe	OMe	H	0	2-Methoxyoxazol-4-yl	
<u>.</u>	ЮН	æ	OMe	OMe	НЭ	0	S-Methoxyoxazol-2-yl	
109.	НО	CH	OMe	OMe	СН	0	4-Methoxyoxazol-2-yl	
110.	. но	H	OMe	OMe	CH	0	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
Ξ	НО	H	OMe	OMe	СН	0	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
112.	НО	H	OMe	OMe	СН	0	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
113.	НО	E	OMe	OMe	H	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
114.	НО	æ	OMe	OMe	Ð	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
115.	ЮН	GH	OMe	OMe	£	0	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isoxazol-3-yl	
116.	НО	£	OMe	OMe	H	0	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
117.	НО	Æ	OMe	OMe	НЭ	0	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
118.	НО	H	OMe	OMe	НЭ	0	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
119.	НО	CH	ОМе	OMe	СН	0	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
120	НО	CH	OMe	OMe	СН	0	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
121.	НО	CH	OMe	OMe	НЭ	0	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
122.	НО	£	OMe	OMe	СН	0	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
123.	НО	СН	OMe	OMe	СН	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
124.	НО	СH	OMe	OMe	ЮН	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	

(اک		1																				
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])																						
A S			_						_			_	_	_	_						_	\dashv
A	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isothiazol-3-yl	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	4-Methoxyisothiazol-5-yl	5-Methoxyisothiazol-3-yl	3-Methoxyisothiazol-4-yl	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-y	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	S-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	2-Methoxythiazol-5-yl	2-Ethoxythiazol-5-yl	2-Propoxythiazol-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-thiazol-5-yl	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	2-Methoxythiazol-4-yl	5-Methoxythiazol-2-yl	4-Methoxythiazol-2-yl	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl
×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
>	H	5	ਲ	뚱	5	픙	5	ਲ	£	5	පි	ਲ	£	Æ	£	ਲ	£	ਲ	CH	СН	СН	HJ
R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R1	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
Z	Œ	퓻	품	f	H	픙	ਲ	£	ਲ	₩.	품	뚱	땅	Ð	₽	ਲ	품	ਲ	£	f	£	CH CH
R ³	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy
Ŋr.	125.	126.	127.	128.	129.	130.	131.	132.	133.	134	135.	136.	137.	138.	139.	140.	141.	142.	143.	144.	145.	146.

ž	R ³	Z	R¹	R ²	¥	×	A (P	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
147.	Benzyloxy	Æ	OMe	OMe	H	0	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	
148	Benzyloxy	£	ОМе	OMe	B	0	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
149	Benzyloxy	Æ	OMe	OMc	H	0	1-Methoxyimidazol-2-yl	
150.	Benzyloxy	£	OMe	OMe	HЭ	0	1-Methoxyimidazol-4-yl	
151.	Benzyloxy	H	OMe	ОМе	E	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
152.	Benzyloxy	H	OMe	OMe	f	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
153.	Benzyloxy	СН	ОМе	OMe	ਲ	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
<u>₹</u>	Benzyloxy	ਲ	OMe	OMe	ਲ	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
155.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	E	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
156.	Benzyloxy	HJ	ОМе	OMe	ಕ್ರ	0	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
157.	Benzyloxy	Æ	OMe	OMe	НЭ	0	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
158.	Benzyloxy	₽	OMe	OMe	нэ	0	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
159.	Benzyloxy	뚱	OMe	OMe	£	0	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
160	Benzyloxy	СH	OMe	OMe	НЭ	0	S-Methoxypyrimidin-2-yl	
161.	Benzyloxy	3	OMe	OMe	Ю	0	3-Methoxypyridazin-5-yl	
162.	Benzyloxy	СН	OMe	OMe	нэ	0	3-Methoxypyridazin-6-yl	
163.	Benzyloxy	СН	OMe	OMe	НЭ	0	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
<u>2</u>	Benzyloxy	뚱	OMe	OMe	НЭ	0	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
165.	Benzyloxy	8	OMe	OMe	НЭ	0	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)-pyridazin-6-yl	
	Benzyloxy	СН	OMe	OMe	НЭ	0	2-Methoxypyrazin-6-yl	
167.	Benzyloxy	СН	ОМе	OMe	НЭ	0	2-Methoxypyrazin-5-yl	
168.	Benzyloxy	СН	OMe	ОМе	H	0	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	

																				_		
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])																						
A	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	2-Methoxyfuran-4-yl	2-Methoxyfuran-5-yl	2-Methoxyfuran-3-yl	2-Ethoxyfuran-5-yl	2-Methoxythien-4-yl	2-Methoxythien-5-yl	2-Methoxythien-3-yl	2-Ethoxythien-5-yl	2-Propoxythien-5-yl	2-Dimethylaminothien-5-yl	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	2-Methoxy-1-methylpymol-5-yl	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	2-Methoxyoxazol-5-yl	2-Ethoxyoxazol-5-yl	2-Propoxyoxazol-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl
×	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\\ \tag{\tau}	15	E	5	5	5	НЭ	HO	СН	H	H	H	£	CH	ਲ	ਲ	ਲ	Æ	ਲ	£	ਲ	ਲ	СН
R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	ОМе	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe .	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R1	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	ОМе	OMe	ОМе	ОМе	OMe	OMe	ОМе	OMe
2	GH	E	뜐	Ð	£	£	Æ	GH	뚱	H	£	뚱	H	#5	CH	CH	æ	CH	H	뚱	E	CH CH
R³	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy
ž	99	170.	171.	172.	173.	174.	175.	176.	177.	178.	179.	180	181.	182.	183.	<u>18</u> 2.	185.	186.	187.	188.	189.	<u>1</u> 80

ž	R³	Z	R1	R ²	>	×	A (1	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
161	Benzyloxy	Ð	OMe	OMe	£	0	2-(2,2,2,-Trifluorethoxy)-oxazol-5-yl	
132	Benzyloxy	뜐	OMe	OMe	£	0	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	٠
193	Benzyloxy	æ	OMe	OMe	НЭ	0	2-Methoxyoxazol-4-yl	
<u>≅</u>	Benzyloxy	8	OMe	OMe	CH	0	5-Methoxyoxazol-2-yl	
<u>5</u> 8	Benzyloxy	GH	OMe	OMe	CH	0	4-Methoxyoxazol-2-yl	
<u>%</u>	Benzyloxy	£	OMe	OMe	СН	0	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
197.	Benzyloxy	€	OMe	OMe	нэ	0	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
<u>28</u>	Benzyloxy	₽	OMe	OMe	нэ	0	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
<u>8</u> .	Benzyloxy	æ	OMe	OMe	СН	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
700.	Benzyloxy	£	OMe	OMe	НЭ	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
201	Benzyloxy	B	OMe	OMe	НЭ	0	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isoxazol-3-yl	
707	Benzyloxy	£	OMe	OMe	СН	0	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
203.	Benzyloxy	GH	OMe	OMe	E	0	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
₩ ₩	Benzyloxy	ਲ	OMe	OMe	СН	0	S-Methoxyisoxazol-3-yl	
502	Benzyloxy	£	OMe	OMe	CH	0	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
% %	Benzyloxy	Ð	OMe	OMe	СН	0	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
201.	Benzyloxy	£	OMe	OMe	СН	0	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
88 87	Benzyloxy	H	OMe	OMe	СН	0	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
209.	Benzyloxy	H	OMe	OMe	СН	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
210.	Benzyloxy	НЭ	OMe	OMe	СН	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
211.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	СН	0	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isothiazol-3-yl	
212.	Benzyloxy	НЭ	OMe	OMe	СН	0	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	

											_					-	_			_		_
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])																						
A	4-Methoxyisothiazol-5-yl	5-Methoxyisothiazol-3-yl	3-Methoxyisothiazol-4-yl	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-y	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	2-Methoxythiazol-5-yl	2-Ethoxythiazol-5-yl	2-Propoxythiazol-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-thiazol-5-yl	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	2-Methoxythiazol-4-yl	S-Methoxythiazol-2-yl	4-Methoxythiazol-2-yl	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl
						0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
×	CH CH	СН	O HO	СН	CH	E	HJ	HO	H	HJ	HO	H	НЭ	НЭ	H	H	НЭ	H	3	СН	H	СН
R ² Y	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R1	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
2	픙	뚱	B	픙	ਲ	뚱	ਝ	8	ਲ	뜐	풍	뚱	H	H	Ð	H	CH	Ħ	ਲ	æ	뜐	CH
R ³	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	Benzyloxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy
ž	213.	214.	215.	216.	217.	218.	219.	220.	221.	222.	223.	224.	225.	226.	227.	228.	229.	230.	231.	232.	233.	23.

ž	R³	Z	R1	R ²	Y	×	A (1	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
235.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	Æ	0	1-Methoxyimidazol-2-yl	
236.	2-Propaniminoxy	Ð	OMe	OMe	HJ	0	1-Methoxyimidazol-4-yl	
237.	2-Propaniminoxy	£	ОМе	OMe	8	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
238.	2-Propaniminoxy	Э	OMe	OMe	æ	0	1-Ethoxyunidazol-2-yl	
239.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	뚱	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
240.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	HЭ	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
241.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	HЭ	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
242.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	£	0	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
243.	2-Propaniminoxy	æ	ОМе	OMe	ਲ	0	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
244.	2-Propaniminoxy	Ð	ОМе	OMe	Н	0	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
245.	2-Propaniminoxy	Œ	OMe	OMe	НЭ	0	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
246.	2-Propaniminoxy	£	ОМе	OMe	ΗЭ	0	S-Methoxypyrimidin-2-yl	
247.	2-Propaniminoxy	æ	ОМе	OMe	СН	0	3-Methoxypyridazin-5-yl	
248.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	СН	0	3-Methoxypyridazin-6-yl	
249.	2-Propaniminoxy	Æ	OMe	OMe	НЭ	0	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
250.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	СН	0	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
251.	2-Propaniminoxy	ਲ	OMe	OMe	СН	0	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)-pyridazin-6-yl	
252.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	Ю	0	2-Methoxypyrazin-6-yl	
253.	2-Propaniminoxy	Æ	OMe	OMe	НЭ	0	2-Methoxypyrazin-5-yl	
254.	2-Propaniminoxy	GH	OMe	OMe	нэ	0	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
255.	2-Propaniminoxy	H)	OMe	OMe	нэ	0	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
256.	2-Propaniminoxy	CH.	ОМе	OMe	НЭ	0	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		-	_	Т	Т	_	-	Т	Т	Т	Т	Т	— T		\neg		- T	Т	Т	Ŧ	Т	\neg
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])																						
Y	2,4-Dipropoxy(1,3,5)triazin-6-y1	2-Methoxyfuran-4-yl	2-Methoxyfuran-5-yl	2-Methoxyfuran-3-yl	2-Ethoxyfuran-5-yl	2-Methoxythien-4-yl	2-Methoxythien-5-yl	2-Methoxythien-3-yl	2-Ethoxythien-5-yl	2-Propoxythien-5-yl	2-Dimethylaminothien-5-yl	2-(Methoxymethyl)thicn-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	2-Methoxyoxazol-5-yl	2-Ethoxyoxazol-5-yl	2-Propoxyoxazol-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-oxazol-5-yl	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl
×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\\ \\ \	<u>₩</u>	CH	H	E	5	H	H	E	5	E E	H	H	5	5	3	H	ਲ	5	뚱	E E	E	ਲ
R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R1	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
2	CH	СH	E.	H	CH	뜐	픙	CH	CH	CH	GH	CH	CH	Æ	£	HJ.	E E	£	æ	Æ	CH	CH
R³	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy
ž	257.	258.	259.	260.	261.	262.	263.	264.	265.	266.	267.	268.	269.	270.	271.	272.	273.	274.	275.	276.	277.	278.

ž	R ³	Z	R1	R ²	Y	×	A (NMR	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
279.	2-Propaniminoxy	Ħ	OMe	OMe	НЭ	0	2-Methoxyoxazol-4-yl	
7 <u>8</u> 0.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	НЭ	0	5-Methoxyoxazol-2-yl	
281.	2-Propaniminoxy	æ	OMe	OMe	HJ	0	4-Methoxyoxazol-2-yl	
282	2-Propaniminoxy	뜻	OMe	OMe	HJ	0	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
283.	2-Propaniminoxy	Æ	OMe	OMe	¥	0	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
2 <u>8</u>	2-Propaniminoxy	赿	OMe	OMe	CH	0	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
285.	2-Propaniminoxy	픙	OMe	OMe	H	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
78g	2-Propaniminoxy	æ	OMe	OMe	EH.	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
287.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	E.	0	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isoxazol-3-yl	
288.	2-Propaniminoxy	뜐	OMe	ОМе	НЭ	0	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
786	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	H	0	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
28	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	H	0	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
291.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	Ж	0	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
292.	2-Propaniminoxy	Ð	OMe	OMe	CH	0	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
293.	2-Propaniminoxy	E	OMe	OMe	СН	0	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
2 <u>,</u>	2-Propaniminoxy	НЭ	OMe	OMe	НЭ	0	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
295.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	СН	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
236.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
297.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	CH	0	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isothiazol-3-yl	
298.	2-Propaniminoxy	H	OMe	OMe	СН	0	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	
299.	2-Propaniminoxy	НЭ	ОМе	OMe	СН	0	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
300.	2-Propaniminoxy	СН	OMe	OMe	H H J	0	5-Methoxyisothiazol-3-yl	

											.9											
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])												·										
A	3-Methoxyisothiazol-4-yl	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-y	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	2-Methoxythiazol-5-yl	2-Ethoxythiazol-5-yl	2-Propoxythiazol-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-thiazol-5-yl	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	2-Methoxythiazol-4-yl	5-Methoxythiazol-2-yl	4-Methoxythiazol-2-yl	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	1-Methoxyimidazol-2-yl	1-Methoxyimidazol-4-yl
×	0	0	0	0	0	o	0	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
\\ *	E E	НЭ	E 5	H	НЭ	5	5	ਲ	E	H	£	5	H	E E	Æ	£	£	5	5	ਲ	Ð	Э
R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R1	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
2	용	픙	뚱	픙	픙	픙	5	5	픙	ਲ	5	臣	H	5	뚱	£	용	∄	Æ	픙	£	ਲ
R³	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	2-Propaniminoxy	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	ЮН	Ю	ЮН	НО	НО	НО	НО	ЮН
ž	301.	302.	303.	ŠĘ.	335.	38	307.		309.	310.	311.	312.	313.	314.	315.	316.	317.	318.	319.	326.	321.	322.

ž	р3	2	R1	R2	>	×	Phys	Phys. Daten
	4	3			•			(NMK, mp. [°C])
323.	НО	픙	OMe	ОМе	нэ	S	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
324.	НО	5	OMe	ЭМО	нэ	S	1—Ethoxyimidazol—2—yl	
325.	НО	₽	OMe	OMe	НЭ	S	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
326.	НО	품	OMe	OMe	HO	S	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
321.	НО	₽	OMe	OMe	CH	S	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
328	НО	픙	OMe	OMe	æ	S	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
329.	НО	품	OMe	OMe	H	S	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
330.	НО	H	ОМе	ОМе	H	S	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
331.	НО	CH	ОМе	OMe	CH	S	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
332.	НО	ਲ	OMe	OMe	СН	S	S-Methoxypyrimidin-2-yl	
333.	ЮН	Æ	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxypyridazin-5-yl	
334.	НО	뜻	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxypyridazin-6-yl	
335.	НО	뜻	OMe	OMe	CH	S	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
336.	ЮН	CH	OMe	OMe	СН	S	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
337.	НО	CH	OMe	OMe	СН	S	3-(2.2.2-Trifluorethoxy)-pyridazin-6-yl	
338.	НО	СН	OMe	OMe	НЭ	S	2-Methoxypyrazin-6-yl	
339.	НО	СН	OMe	OMe	СН	S	2-Methoxypyrazin-5-yl	
340.	НО	CH	OMe	OMe	СН	S	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
341.	НО	CH	OMe	OMe	СН	S	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
342.	но	СН	OMe	ОМе	СН	S	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
343.	но	СН	OMe	ОМе	CH	S	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
₹	Ю	СН	OMe	ОМе	H	S	2-Methoxyfuran-4-yl	

)1 —,											_
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])																						
A	2-Methoxyfuran-5-yl	2-Methoxyfuran-3-yl	2-Ethoxyfuran-5-yl	2-Methoxythien-4-yl	2-Methoxythien-5-yl	2-Methoxythien-3-yl	2-Ethoxythien-5-yl	2-Propoxythien-5-yl	2-Dimethylaminothien-5-yl	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	2-Methoxyoxazol-5-yl	2-Ethoxyoxazol-5-yl	2-Propoxyoxazol-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-oxazol-5-yl	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	2-Methoxyoxazol-4-yl	5-Methoxyoxazol-2-yl
×	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
>	H	ਲ	ප	£	£	£	f	8	8	H	5	5	B	£	#5	ਲ	동	ਲ	ਸ਼ ਸ਼	H	СН	CH
R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R1	OMe	OMe	ОМе	OMe	OMe	ОМе	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	ОМе	OMe	OMe	OMe
2	Э	氏	픙	Œ	æ	용	CH	뜐	Æ	뜐	뜐	뜐	æ	ਲ	£	E	Æ	CH	Æ	H	CH	СН
R³	ОН	НО	НО	НО	НО	НО	ЮН	ЮН	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО
ž	345.	346.	347.	348.	339.	380.	351.	352.	353.	354.	355.	356.	357.	358.	359.	360	361.	362.	363.	% ₩	365.	386.

ž	R3	2	R1	R ²	>	×	A (N)	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
367.	НО	CH	OMe	ОМе	ਲ	S	4-Methoxyoxazol-2-yl	
368	НО	Æ	OMe	ОМе	нэ	S	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
369.	НО	GH GH	OMe	OMe	H	S	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
370.	НО	용	ОМе	OMe	H	S	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
371.	НО	CH	OMe	OMe	H	S	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
372.	НО	ਲ	OMe	OMe	뚱	S	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
373.	НО	СН	OMe	OMe	CH	S	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isoxazol-3-yl	
374.	НО	Æ	OMe	OMe	H	S	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
375.	ОН	ਲ	OMe	ОМе	H	S	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
376.	НО	CH	OMe	OMe	НЭ	S	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
377.	ОН	СН	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
378.	ОН	H H	OMe	OMe	СН	S	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
379.	ЮН	ਲ	OMe	OMe	CH	S	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
380.	НО	£	OMe	OMe	H	S	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
381.	ОН	HJ	OMe	OMe	HJ.	S	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
382.	Ю	H	OMe	OMe	CH	S	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
383.	НО	ЮН	OMe	OMe	СН	S	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isothiazol-3-yl	
384.	НО	H	OMe	OMe	СН	S	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	
385.	НО	H	OMe	OMe	СН	S	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
386.	НО	СН	ОМе	OMe	СН	S	S-Methoxyisothiazol-3-yl	
387.	но	НЭ	OMe	OMe	СН	S	3-Methoxyisothiazol-4-yl	
388.	но	СН	OMe	OMe	H	S	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-y]	

R ³ Z R ¹ R ²	R.		R ²		¥	×	Y V	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
ОН	Ť	OMe		OMe	8	S	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
5		OMe	7	OMe	EH	S	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	
ОН СН ОМе		OMe		OMe	H	S	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
ОН СН ОМе		OMe		OMe	H	S	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
ОН СН ОМе		ОМе		OMe	H	S	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	
OH OMe		OMe		OMe	EH	0	2-Methoxythiazol-5-yl	
	OMe		1	OMe	СН	0	2-Ethoxythiazol-5-yl	
	OMe			OMe	Ю	0	2-Propoxythiazol-5-yl	
	OMe		10	OMe	£	0	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	
	OMe		10	OMe	B	0	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	
OH N OMe O	OMe		0	OMe	ਲ	0	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-thiazol-5-yl	
OH N OMe OI	OMe		0	OMe	£	0	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	
	OMe		0	OMe	CH	0	2-Methoxythiazol-4-yl	
OH N OMe O	OMe		0	OMe	НЭ	0	5-Methoxythiazol-2-yl	
OH OMe OMe	OMe		9	OMe	НЭ	0	4-Methoxythiazol-2-yl	
OH N OMe	OMe		<u> 12</u>	OMe	H	0	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
OH N OMe	OMe		_	OMe	Æ	0	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	
OH N OMe	OMe			OMe	H	0	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
OH OMe		OMe		OMe	CH	0	1-Methoxyimidazol-2-yl	
OH N OMe		OMe		OMe	H	0	I-Methoxyimidazol-4-yl	
OH OMe		OMe		OMe	CH	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
OH OMe		OMe		OMe	КЭ	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
			İ					

ž	R3	7	R1	R ²	Y	X	A (1	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
411.	НО	z	OMe	OMe	H	0	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
412.	НО	z	OMe	OMe	H	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
413.	НО	z	OMe	OMe	HЭ	0	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
414.	НО	Z	OMe	OMe	H	0	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
415.	НО	z	OMe	OMe	ਲ	0	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
416.	НО	z	OMe	OMe	CH	0	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
417.	НО	z	OMe	OMe	H	0	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
418.	НО	z	OMe	OMe	HJ	0	5-Methoxypyrimidin-2-yl	
419.	НО	z	OMe	OMe	CH	0	3-Methoxypyridazin-5-yl	
420.	НО	z	OMe	OMe	CH	0	3-Methoxypyridazin-6-yl	
421.	НО	z	OMe	OMe	H	0	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
422.	НО	z	OMe	OMe	CH CH	0	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
423.	НО	z	OMe	OMe	CH	0	3-(2,2,2-Trifluorethoxy)-pyridazin-6-yl	
424.	НО	z	OMe	OMe	HЭ	0	2-Methoxypyrazin-6-yl	
425.	НО	z	OMe	OMe	СН	0	2-Methoxypyrazin-5-yl	
426.	НО	z	OMe	OMe	H	0	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
427.	НО	z	OMe	OMe	Ю	0	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
428.	НО	z	OMe	OMe	НЭ	0	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
429.	ЮН	z	OMe	OMe	СН	0	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
430.	НО	z	OMe	OMe	СН	0	2-Methoxyfuran-4-yl	
431.	НО	Z	OMe	ОМе	СН	0	2-Methoxyfuran-5-yl	
432.	но	Z	OMe	OMe	СН	0	2-Methoxyfuran-3-yl	

	T	\neg		Т		-	\neg	\neg	7	\neg		\neg			\neg	T	\neg	\neg	丁		7	\neg
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])																						
A	2-Ethoxyfuran-5-yl	2-Methoxythien-4-yl	2-Methoxythien-5-yl	2-Methoxythien-3-yl	2-Ethoxythien-5-yl	2-Propoxythien-5-yl	2-Dimethylaminothien-5-yl	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	2-Methoxyoxazol-5-yl	2-Ethoxyoxazol-5-yl	2-Propoxyoxazol-5-yl	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-oxazol-5-yl	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	2-Methoxyoxazol-4-yl	5-Methoxyoxazol-2-yl	4-Methoxyoxazol-2-yl	4-Methoxyisoxazol-3-yl
×	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X	5	H	H	Н	H	НЭ	5	8	H	5	E	ਲ	СН	8	£	8	£	ਲ	ਲ	Ю	ਲ ਲ	H
R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe ·	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R1	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	ОМе	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
Z	z	z	z	z	z	Z	z	z	z	Z	z	z	z	z	Z	z	z	z	Z	z	z	Z
R³	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	ЮН	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО
Ž.	433.	434.	435.	436. O	437.	438. C	439 C	440.	441.	442.	443. C	444	44S. C	446.	447.	448. C	449. C	450. C	451. C	452. C	453. C	454.

ž	R3	2	R1	R ²	Y	×	A (t	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
455.	НО	z	ОМе	ОМе	H	0	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
456.	НО	z	OMe	OMe	E	0	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
457.	НО	z	OMe	OMe	£	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
458.	НО	z	OMe	OMe	CH	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
459.	НО	z	OMe	OMe	ਲ	0	4-(2,2,2-Triflucrethoxy)-isoxazol-3-yl	
460.	НО	z	OMe	OMe	뚱	0	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
461.	НО	z	OMe	ОМе	H	0	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
462.	НО	z	OMe	OMe	H	0	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
463.	НО	z	ОМе	OMe	CH	0	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
468.	НО	Z	OMe	OMe	H	0	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
465.	НО	z	OMe	OMe	СН	0	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
4 66.	НО	Z	ОМе	OMe	H	0	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
467.	НО	z	OMe	OMe	H	0	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
468	НО	z	OMe	OMe	Æ	0	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
469	НО	z	OMe	OMe	Ж	0	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isothiazol-3-yl	
470.	НО	z	OMe	OMe	Ю	0	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	
471.	НО	z	OMe	OMe	НЭ	0	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
472.	НО	z	ОМе	OMe	СН	0	S-Methoxyisothiazol-3-yl	
473.	НО	z	OMe	OMe	КЭ	0	3-Methoxyisothiazol-4-yl	
474.	НО	Z	ЭМО	ОМе	НЭ	0	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
475.	НО	Z	ОМе	OMe	СН	0	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
476.	ЮН	z	OMe	OMe	НЭ	0	5-Methoxy(1,2,4)thiadiazol-3-yl	

											7											_
Phys. Daten (NMR, mp. [°C])																						
A	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-y	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	S-Methoxy[1,2,4]oxadinzol-3-yl	2-Methoxythiazol-5-yl	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	1-Methoxy-pyrazol-3-yl	I-Methoxy-pyrazol-4-yl	I-Methoxy-pyrazol-5-yl	1-Ethoxy-pyrazol-3-yl	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	1-Ethoxy-pyrazol-5-yl	2,4-Dimethylthiopyrimidin-6-yl	2,4-Dimethylthiopyrimidin-5-yl	2-Methylthiopyrimidin-5-yl	2-Methylthiopyrimidin-4-yl	4-Methylthiopyrimidin-2-yl	4,6-Dimethylthiopyrimidin-2-yl	5-Methylthiopyrimidin-2-yl	2-Methylsulfonylpyrimidin-5-yl	2-Methylsulfonylpyrimidin 4-yl	4-Methylsulfonylpyrimidin-2-yl
×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\\ \	Ð	HU	H	z	z	z	НЭ	H	СН	HO	E	НЭ	НЭ	HO	E	СН		НЭ	5	E	НЭ	НЭ
R ²	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
R.	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	ОМе	OMe
2	z	z	z	H)	£	8	Æ	£	CH	£	EH.	ਲ	£	H	£	H	ਲ	£	H	ਲ	H	Æ
R³	НО	ЮН	ЮН	НО	НО	НО	Methoxy	Propargyloxy	Allyloxy	Propargyloxy	2-Ethoxyiminoethyl	2-Methoxyethoxy	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО
ž	477.	478.	479.	480.	481.	482.	483.	2 84	485.	486.	487.	488.	489.	2 5 5	491.	492.	493.	<u>\$</u>	495.	2 86.	497.	498.

ž	R³	2	R ¹	R ²	> -	×	А	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
499	ЮН	₩.	OMe	OMe	ਲ	0	5-Methylsulfonylpyrimidin-2-yl	
29	НО	GH	OMe	OMe	H	0	2-Methylsulfinylpyrimidin-5-yl	
201.	НО	ಕ	OMe	OMe	픙	0	2-Methylsulfinylpyrimidin-4-yl	
202	НО	£	OMe	OMe	ਲ	0	4-Methylsulfinylpyrimidin-2-yl	
23	НО	£	OMe	OMe	£	0	5-Methylsulfinylpyrimidin-2-yl	

NMR-Abkürzungen: s. Singulett, d. Doublett, t. Triplett, dd. Doppeldoublett, m. Muluphett

Patentansprüche

1. Salicylsäurederivate der Formel I

5

10

$$\begin{array}{c|c}
 & R^1 \\
 & Z \\
 & X & Y & R^2
\end{array}$$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauer-15 stoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der 20 folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R5; einen 6gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens 25 einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R5; 30

- B Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂;
- X Sauerstoff oder Schwefel;

35

- Y Stickstoff oder C-H;
- Z Stickstoff oder eine Gruppierung C-R⁴;
- 40 R¹ Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino;
 - R² Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino;

10

30

40

45

R³ Wasserstoff;

eine Succinyliminooxygruppe;

ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

ein Rest OR6;

ein Rest

in dem R⁷ und R⁸ gleich oder unterschiedlich sein können und in dem m die Werte 0 oder 1 annehmen kann;

oder ein Rest

R4 Wasserstoff, Alkyl, Halogen;

R⁵ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Dialkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

R6 Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, ein Rest-O-N=CR¹⁰R¹¹, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

WO 97/12879 PCT/EP96/04204

61

eine Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen 5gliedrigen Heteroaromaten, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder einen 5gliedrigen Heteroaromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome sowie zusätzlich ein Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

10

5

eine Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: Alkoxyimino, Alkenyloxyimino, Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

15

eine Alkenyl- oder eine Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

20

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach durch Halogen substituiertes Phenyl;

ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können;

25

30

ein über ein Stickstoffatom gebundener 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis vier Stickstoffatomen im Ring oder ein über ein Stickstoffatom gebundener benzokondensierter 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen im Ring, die von Halogen, Alkyl, Halogenalkyl substituiert sein können;

R^7, R^8

Wasserstoff;

35

Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, bis-Dialkylamino, cyclo-Alkyl;

40

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

45

gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, R9

R10, R11

R12

Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

oder eine Gruppe

5

$$-CH - OO - R^{13}$$

10

Alkyl oder Phenyl, die ein bis vier der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl;

15

Alkyl, welches einen Phenylrest, eine Alkoxyund/oder eine Alkylthiogruppe tragen kann, Cycloalkyl, Phenyl, gemeinsam eine Alkylenkette, welche ein bis fünf Alkylgruppen tragen kann und die durch eine Alkylenkette überbrückt sein kann;

20

25

35

40

Wasserstoff oder Alkyl, das durch Hydroxy-, Amino-, Hydrogensulfid-, Alkylthio-, Carboxy-, Carbamoyl, Guanidinyl-, Phenyl-, Hydroxyphenyl-, Imidazolyloder Indolyl-Radikale substituiert sein kann oder zusammen mit R⁷ über eine Alkylenkette zu einem Ring verbunden ist;

R13

Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl;

30 wobei

> substituiertes Alkyl, substituiertes Alkoxy, substituiertes Alkylthio, substituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes Alkylsulfonyl, substituiertes Alkylamino, substituiertes Dialkylamino jeweils bedeuten, daß die Alkylgruppen durch ein bis zur maximal möglichen Zahl an Halogenatomen substituiert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen konnen: Nitro, Cyano, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy,

45

substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes Phenylthio, substituiertes Phenylsulfonyl jeweils bedeuten, daß der Phenylring ein bis fünf Halogenatome, ein bis drei

WO 97/12879 PCT/EP96/04204

63

Alkyl- oder Alkoxygruppen und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy.

Salicylsäurederivate der Formel I nach Anspruch 1, in der

R¹, R² Alkoxy und

Y Stickstoff

15 bedeuten.

3. Salicylsäurederivate der Formel I nach Anspruch 1, in der

 R^1, R^2 Alkoxy,

20

5

Y Stickstoff und

Z CH

25 R³ Hydroxyl

bedeuten.

Salicylsäurederivate der Formel I nach Anspruch 1, in der

 R^1, R^2 Alkoxy,

Y Stickstoff,

35 R³ Hydroxyl und

einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein
bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei

Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder
Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest
-B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der
folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen,
Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen
Rest R⁵

bedeuten.

- Herbizides Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens ein Adjuvans.
- Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame
 Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf Pflanzen, deren Lebensraum oder deren Saatgut einwirken läßt.
 - 7. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 als Herbizid.
- Verfahren zur Herstellung von Salicylsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man heterocyclische Zinn-Verbindungen der Formel II mit Benzo[1,3]dioxinonen der Formel III unter Palladium-Katalyse zur Reaktion bringt und die resultierenden Benzo[1,3]dioxinonen IV ggfs. in Gegenwart einer Base mit einem Nucleophil R³-H zu den Salicylsäurederivaten Vöffnet, die mit Heterocyclen des Typs VI ggfs. in Gegenwart einer Base umgesetzt werden:

25

$$A = SnR^{12} + R^{13}$$

$$A = R^{3} - H$$

wobei die Substituenten R¹, R² und R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R¹² für Alkyl und Cycloalkyl, R¹³ für ein Halogenatom oder eine Trifluormethylsulfonyloxygruppe und R¹⁴ für Halogen, Alkyl- oder Arylsulfonyl stehen. Verfahren zur Herstellung von Salicylsäurederivaten der Formel Ia gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Derivate A-R¹³ mit zinnsubstituierten Benzoesäuren der Formel VII, in denen R¹⁵ gegebenenfalls substituiertes Benzyl,
 Alkyl, Dihydropyranyl, Trialkylsilyl, Alkoxyalkyl sowie Dialkoxyalkyl bedeutet, unter Palladium-Katalyse zur Reaktion bringt und die resultierenden Benzoesäuren VIII in die Salicylsäuren Va mit R³ = Wasserstoff überführt, die dann mit Verbindungen der Formel VI zu den Wirkstoffen Ia mit R³ = Wasserstoff umgesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von Salicylsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine heterocyclische Formylverbindung IX in die entsprechenden Crotonaldehyde X umwandelt, die dann über die Cyclohexenone XI und die Salicylsäurederivate XII zu den Wirkstoffen der Formel Ib umgesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Jonal Application No PCT/EP 96/04204

. =		1.01/2.	
IPC 6	CO7D239/60 CO7D417/12 CO7D40	93/12 C07D401/12 A	A01N43/54
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national c	lassification and IPC	
	SEARCHED		
Minimum d IPC 6	boumentation searched (classification system followed by classi CO7D	fication symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent	that such documents are included in the i	fields searched
Clasticana	late base consulted during the international search (name of dat	a have and, where practical, search terms	used)
Electoric	and oase committee and any time manifestation of the second	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	,
C. DOCUN	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages	Relevant to claim !
X	DE,A,43 37 323 (BASF) 4 May 19 see claims; table 1	95	1,5-8
X	WO,A,91 13065 (FMC CORP.) 5 Se see claims; tables 1A,1B	ptember 1991	1,5-8
X	EP,A,0 402 751 (BASF) 19 Decem see claims; tables 1-3	ber 1990	1,5-8
A	EP,A,O 527 378 (BASF) 17 Febru see claims	ary 1993	1,5-8
	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are	: listed in annex.
<u> </u>			
"A" docur	ategories of cited documents : ment defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	"T" later document published after or priority date and not in cor cited to understand the princip	iflict with the application but
'E' cartic filing	r document but published on or after the international ; date	"X" document of particular relevan campot be considered novel of	cannot be considered to
which citati	ment which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevar cannot be considered to involve	ve an inventive step when the
'P' docur	ment referring to an oral discionire, use, exhibition or r means ment published prior to the international filing date but	document is combined with or ments, such combination bein in the art.	g obvious to a person skilled
later	than the priority date claimed e actual completion of the international search	*A* document member of the same Date of mailing of the internat	
	7 January 1997	17.01.	.97
Name and	I mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
1	NL - 2230 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl,	Francois, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Jonal Application No PCT/EP 96/04204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4337323	04-05-95	CA-A- 213462 CN-A- 110784 EP-A- 065221 HU-A- 6973 JP-A- 718821	6 06-09-95 6 10-05-95 8 28-09-95
WO-A-9113065	05-09-91	AU-A- 732429 CN-A,B 105477 CN-A- 105459	9 25-09-91
EP-A-402751	19-12-90	DE-A- 391943 CA-A- 201896 DE-D- 5900558 ES-T- 205301 HU-B- 20961 JP-A- 303126 US-A- 508568 US-A- 518502	0 14-12-90 7 09-06-94 0 16-07-94 7 28-09-94 8 12-02-91 6 04-02-92
EP-A-527378	17-02-93	DE-A- 412693 AT-T- 13462 CA-A- 207558 DE-D- 5920545 ES-T- 208422 JP-A- 532014	3 15-03-96 6 11-02-93 0 04-04-96 5 01-05-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04204

A. KLASS IPK 6	iFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07D239/60 C07D417/12 C07D403/	12 C07D401/12	A01N43/54
Nach der In	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C07D	ole)	
Recherchier	rte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierte	n Gebiete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. ve	rwendete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Te	ile Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,43 37 323 (BASF) 4.Mai 1995 siehe Ansprüche; Tabelle 1		1,5-8
X	WO,A,91 13065 (FMC CORP.) 5.Septe siehe Ansprüche; Tabellen 1A,1B	mber 1991	1,5-8
X	EP,A,0 402 751 (BASF) 19.Dezember siehe Ansprüche; Tabellen 1-3	1990	1,5-8
A	EP,A,O 527 378 (BASF) 17.Februar siehe Ansprüche	1993	1,5-8
		•	
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siche Anhang Patentfan	nilie
"A" Veröf aber : "E" ålterer Anner 'L" Veröf scheil andre soll o autge 'O' Veröf eine !"P" Veröf	Tentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist. Tentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie iführt) Tentlichung, die sich auf eine mindliche Offenbarung, Bemutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	oder dem Prioritändatüm w Anmeldung nicht kollidiert, Erfindung zugrundeliegende Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besons kann allein aufgrund dieser erfinderischer Tätigheit beru "V" Veröffentlichung von besons kann nicht als auf erfunderis wurden, wenn die Veröffentlichungen dieser K diese Verbindung für einen i "&" Veröffentlichung, die Mitgli	terer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung cher Tätigkeit beruhend betrachtet ichung mit einer oder mehreren anderen ategorie in Verbindung gebracht wird und Fachmann nahellegend ist ed derselben Patentfamilie ist
1	Abschlusses der internationalen Recherche 7. Januar 1997	Absendedatum des internation 17.01.97	
	Postarschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bedienstet	er ·
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Francois, J	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4337323	04-05-95	CA-A- 213462 CN-A- 110784 EP-A- 065221 HU-A- 6973 JP-A- 718821	6 06-09-95 6 10-05-95 8 28-09-95
WO-A-9113065	05-09-91	AU-A- 732429 CN-A,B 105477 CN-A- 105459	9 25-09-91
EP-A-402751	19-12-90	DE-A- 391943 CA-A- 201896 DE-D- 5900558 ES-T- 205301 HU-B- 20961 JP-A- 303126 US-A- 508568 US-A- 518502	9 14-12-90 7 09-06-94 9 16-07-94 7 28-09-94 8 12-02-91 6 04-02-92
EP-A-527378	17-02-93	DE-A- 412693 AT-T- 13462 CA-A- 207558 DE-D- 5920545 ES-T- 208422 JP-A- 532014	3 15-03-96 6 11-02-93 0 04-04-96 5 01-05-96